

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60081256
PUBLICATION DATE : 09-05-85

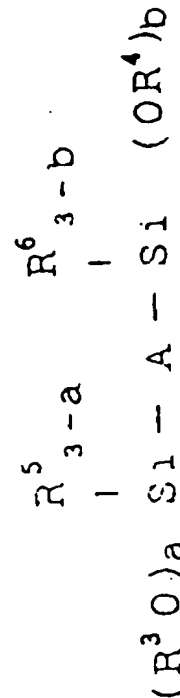
APPLICATION DATE : 12-10-83
APPLICATION NUMBER : 58190370

APPLICANT : SHIN ETSU CHEM CO LTD;

INVENTOR : SATO KAZUHARU;

INT.CL. : C09D 3/82 C08J 7/04

TITLE : COATING COMPOSITION



BEST AVAILABLE COPY

ABSTRACT : PURPOSE: A coating composition, obtained by incorporating a mixture of an ethyltrialkoxysilane with a trialkoxysilane, etc. or further a cohydrolyzate thereof with silicic acid anhydride in a specific proportion, capable of giving films having improved abrasion and weather resistance and flexibility, and useful for molded plastic articles.

CONSTITUTION: A coating composition obtained by incorporating (A) 100pts.wt. mixture consisting of (i) 100~30wt% ethyltrialkoxysilane of the formula $C_2H_5Si(OR^1)_3$ (R^1 is 1~4C alkyl) with (ii) 70~0wt% trialkoxysilane of the formula $R^2Si(OR^1)_3$ (R^2 is H, methyl, vinyl or phenyl) and (iii) 30~0wt% organosilicon compound of the formula $[R^3 \text{ and } R^4 \text{ are alkyl; } R^5 \text{ and } R^6 \text{ are (substituted) monofunctional hydrocarbon; A is bifunctional hydrocarbon or a bifunctional organic group containing oxygen or sulfur; a and b are 2 or 3}]$ or a cohydrolyzate thereof with (B) 200~50pts.wt. colloidal silica containing 10~50wt% silicic acid anhydride.

COPYRIGHT: (C) JPO

COATING COMPOSITION**Title:****Patent Number:** JP60081256**Publication date:** 85-05-09**Inventor(s):** HINOTO YUUII; others: 03**Applicant(s):** SHINETSU KAGAKU KOGYO KK**Application Number:** JP830190370 831012**Priority Number(s):****IPC Classification:** C09D3/82, C08J7/04**Requested Patent:** JP60081256**Equivalents:****Abstract**

PURPOSE: A coating composition, obtained by incorporating a mixture of an ethyltrialkoxysilane with a trialkoxysilane, etc. or further a cohydrolyzate thereof with silicic acid anhydride in a specific proportion, capable of giving films having improved abrasion and weather resistance and flexibility, and useful for molded plastic articles.

CONSTITUTION: A coating composition obtained by incorporating (A) 100pts.wt. mixture consisting of (i) 100-30wt% ethyltrialkoxysilane of the formula $C_2H_5Si(OR<1>)_3$ ($R<1>$ is 1-4C alkyl) with (ii) 70-0wt% trialkoxysilane of the formula $R<2>Si(OR<1>)_3$ ($R<2>$ is H, methyl, vinyl or phenyl) and (iii) 30-0wt% organosilicon compound of the formula $[R<3> \text{ and } R<4> \text{ are alkyl; } R<5> \text{ and } R<6> \text{ are (substituted) monofunctional hydrocarbon; A is bifunctional hydrocarbon or a bifunctional organic group containing oxygen or sulfur; a and b are 2 or 3}]$ or a cohydrolyzate thereof with (B) 200-50pts.wt. colloidal silica containing 10-50wt% silicic acid anhydride.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-81256

⑬ Int. Cl.

C 09 D 3/82
C 08 J 7/04

識別記号

庁内整理番号

6516-4J
7446-4F

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 被覆用組成物

⑯ 特 願 昭58-190370

⑰ 出 願 昭58(1983)10月12日

⑱ 発 明 者 日 戸 悠 治 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリ
コン電子材料技術研究所内
⑲ 発 明 者 磯 部 憲 一 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリ
コン電子材料技術研究所内
⑳ 発 明 者 清 水 久 司 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリ
コン電子材料技術研究所内
㉑ 発 明 者 佐 藤 和 治 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリ
コン電子材料技術研究所内
㉒ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
㉓ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

明 細 書

1. 発明の名称

被覆用組成物

2. 特許請求の範囲

1. A) 1) 式 $C_2H_5Si(OR^1)_3$ (ここに R^1 は
炭素数1~4のアルキル基)で示される
エチルトリアルコキシシラン

100~30重量%

2) 式 $R^2Si(OR^1)_3$ (ここに R^1 は前記
と同じ、 R^2 は水素原子、メチル基、ビ
ニル基またはフェニル基)で示されるト
リアルコキシシラン 70~0重量%

3) 一般式 $(R^3O)_a Si - A - Si (OR^4)_b$
(ここに R^3 、 R^4 は同種または異種のアル
キル基、 R^5 、 R^6 は同種または異種の
非置換または置換1価炭化水素基、Aは
2価炭化水素基または酸素原子あるいは

硫黄原子を含有する2価の有機基、a、b
は2または3)で示される有機けい素化
合物 30~0重量%

からなるもの、またはこれらの共加水分解物
100重量部

B) 無水けい酸を10~50重量%含有するコ
ロイダルシリカ 200~50重量部
とからなることを特徴とする被覆用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は被覆用組成物、特に各種プラスチック
成形品の表面被覆材として好適とされる耐摩耗
性、耐候性、可撓性にすぐれた被覆を与える被覆
用シリコン組成物に関するものである。

プラスチック成形品は現在各種の用途に広汎に
使用されているけれども、これらは硬度が低く、
耐摩耗性も小さいため、傷がつき易く、また耐候
性にも劣るためにその用途が制限されるという不

利がある。そのため、この種の成形品については、その表面をメチルトリアルコキシシランの部分重合物の低級脂肪酸アルコール液中にコロイド状シリカを分散させた被覆剤で処理する方法（特開昭51-2736号公報参照）が提案されているが、この方法で得られた被覆は温水中に浸漬すると、ひび割れを生じ、またヒートショックに弱く、長時間加熱するとひび割れを起すという欠点がある。そしてこの改良方法として上記した方法においてフェニルトリアルコキシシランを導入する方法（特開昭53-130732号公報参照）、ジメチルシランコキシシランを導入する方法（特開昭53-92844号公報参照）も提案されているが、この前者の方法はフェニルトリアルコキシシランが3官能性シランであるため本質的に大きな改良効果は得られず、またジメチルシランコキシシランはその添加量を多くするとひび割れ防止効果は得られるが、この場合には基体との接着性がわる

は3)で示される有機けい素化合物

30~0重量%

からなるもの、またはこれらの共加水分解物

100重量部

5) 疎水けい酸を10~50重量%含有するコロイダルシリカ

200~50重量部

とからなることを特徴とするものである。

これを説明すると、本発明者らはプラスチック成形品などの表面改良のための被覆用組成物について種々検討した結果、トリアルコキシシランとして特にエチルトリアルコキシシランを選択し、これに上記したA)-D)成分としての有機けい素化合物と5)成分としてのコロイダルシリカを添加してなる組成物でプラスチック成形品を被覆すると、この被覆が可塑性、耐水性、密着性のすぐれたものとなるので、従来の品におけるひび割れや接着不良という欠点が解決されるというところを見出し、これらの各成分およびその添加

量について研究を遂げ本発明を完成させた。

本発明はこのような不利を解決した被覆用組成物に関するもので、これは

A) 1) 式 $C_2H_5Si(OR^1)_3$ (ここに R^1 は炭素数1~4のアルキル基)で示されるエチルトリアルコキシシラン

100~30重量%

B) 式 $R^2Si(OR^1)_2$ (ここに R^1 は前記と同じ、 R^2 は水素原子、メチル基、ビニル基またはフェニル基)で示されるトリアルコキシシラン

70~0重量%

2) 一般式 $(R^3O)_aSi-A-Si(OR^4)_b$

(ここに R^3 、 R^4 は同様または異種のアルキル基、 R^5 、 R^6 は同様または異種の非炭素原子または置換1価炭化水素基、Aは2価炭化水素基または酸素原子あるいは硫黄原子を含有する2価の有機基、a、bは2また

以上などについても研究を遂げ本発明を完成させた。

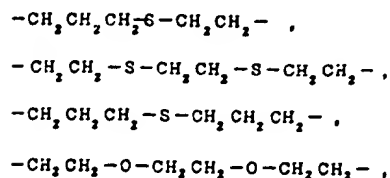
本発明の被覆用組成物を構成するA)成分はつぎのとおりである。

1) 成分は式 $C_2H_5Si(OR^1)_3$ で示されるもので、

この R^1 が炭素数1~4のアルキル基である。例えばエチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリイソブトキシシランなどのエチルトリアルコキシシラン等から選択される一種または二種以上の混合物であり、2) 成分は式 $R^2Si(OR^1)_2$ で示されるもので、この R^1 が炭素数1~4のアルキル基、 R^2 が水素原子、メチル基、ビニル基またはフェニル基である。例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどから選択される一種または二種以上

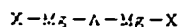
のアルコキシシランである。さらに、Ⅲ) 成分は

式
$$\begin{array}{c} R^3-a \\ | \\ (R^3O)_a-Si-A-Si-(OR^4)_b \\ | \\ R^4-b \end{array}$$
 で示されるもので、 R^3 、 R^4 が同様または異種のアルキル基、好ましくは炭素数1~4のアルキル基、 R^3 、 R^4 が同様または異種の非置換または置換1価炭化水素、Aが好ましくは炭素数2~6の2価炭化水素基、酸素原子または硫黄原子を含有する好ましくは炭素数3~10の2価の有機基とされるもので、このAとしてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基などのアルキレン基、またはフェニレン基などのアリーレン基、あるいはこれらの基の水素原子が部分的にハロゲン原子、アルキル基などで置換された基、さらには式



このⅢ) 成分としての上記した有機けい素化合物は従来から知られている種々の方法で合成することができ、これは例えば

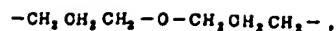
式
$$\begin{array}{c} R^3-a \\ | \\ (R^3O)_a-Si-Y \end{array}$$
 (ここにYはハロゲン原子またはアルコキシ基) で示されるシまたはトリアルコキシシランと



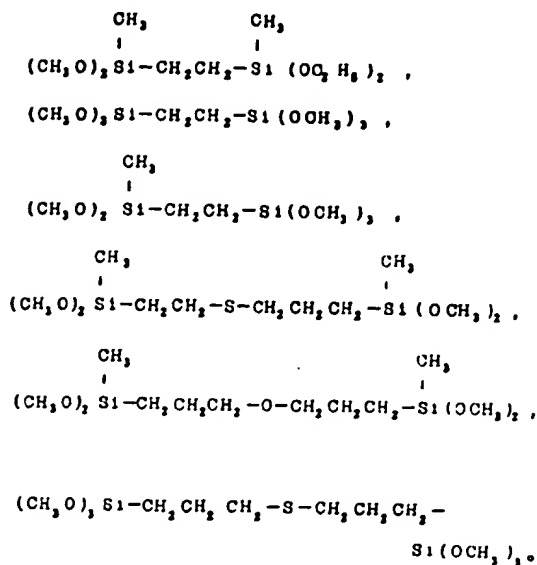
(ここにXはハロゲン原子) で示されるグリニャール化合物とを反応させる方法、

式
$$\begin{array}{c} R^3-a \\ | \\ (R^3O)_a-Si-H \end{array}$$
 で示されるアルコキシモノヒドロジェンシランと

式
$$\begin{array}{c} R^4-b \\ | \\ (R^4O)_b-Si-R^7 \end{array}$$
 (ここに R^7 は脂肪族不飽和結合含有1価炭化水素基) で示されるアルコキシシランとを白金系触媒



$-CH_2CH_2CH_2-S-CH_2CH_2CH_2CH_2-S-CH_2CH_2CH_2-$ などの基が例示される。なお、このa、bは2または3であり、この式Ⅲ) で示される化合物としては下記のもの为例示される。



媒の存在下で付加反応させる方法、

式
$$\begin{array}{c} R^9-a \\ | \\ (R^9O)_a-Si-R^{10}-SH \end{array}$$
 (ここに R^9 は脂肪族不飽和結合含有1価炭化水素基、 R^{10} は脂肪族不飽和結合含有1価炭化水素基、Dは2価炭化水素基または酸素原子含有2価の有機基) で示される化合物を白金系触媒の存在下で付加反応させる方法などで合成することができる。

このA) 成分を構成するⅠ)、Ⅱ)、Ⅲ) 成分の組成比は形成される皮膜がⅠ) 成分が30重量%以下では、クラックの発生しやすいものとなる30重量%以上が必須とされる。Ⅰ)、Ⅱ) 成分は、



このA) 成分を構成するⅠ)、Ⅱ)、Ⅲ) 成分の組成比は形成される皮膜がⅠ) 成分が30重量%以下では、クラックの発生しやすいものとなる30重量%以上が必須とされる。Ⅰ)、Ⅱ) 成分は、

本組成物において必ずしも必須とされるものではないが、Ⅰ) 成分は膜の硬度を上げるためのもので70重量%をこえると、できる膜がもろく、またクラックが発生しやすいものとなり、またⅢ) 成分は、膜に可塑性を付与するために添加するもので、この成分が30重量%以上ではできる膜の硬度が低くなりすぎること、かつ硬直性が落ちることから30重量%以下にすべきである。以上の理由からⅠ)、Ⅱ)、Ⅲ) 成分を併用することがより好ましい。

つぎに、本発明の組成物を構成するB) 成分としてのコロイダルシリカは、無水けい酸を10～50重量%含有するものとされるが、これは一般に市販されているルドックス(米国デュポン社製商品名)、サイトン(米国モンサント社商品名)、ナルコーク(米国ナルコ社製商品名)、スノーラックス(日産化学社製商品名)などであつてもよい。このコロイダルシリカの添加量はこれをA)

成分100重量部に対し50重量部未満とすると皮膜性能上、硬度的にやわらかくなり、また、ヒートショックテストにおいてクラックが発生し易くなるし、これを200重量部以上とすると皮膜の外観においてくもり現象が見られるようになり、透明性が失われてくる。また、コーティング剤としてコロイダルシリカに含まれる水分の量が多くなるため、膜のライフが短くなるので、これはA) 成分100重量部に対し50～200重量部の範囲内とすることが必要とされるが、このものは本発明の組成物を安定化させて、これから得られる皮膜の物性を向上させるということから粒子径が7～50 μ mの範囲のものとすることが好ましい。

本発明の組成物は、上記したA) 成分のⅠ)、

Ⅱ)、Ⅲ) とB) 成分をたんに混合するだけでもよいが、好ましくは、まずA) 成分を構成するⅠ)、Ⅱ)、Ⅲ) 成分を部分縮合させておき、これにB)

成分を添加することによつて調整される。この部分縮合反応は、つぎに添加されるB) 成分であるコロイダルシリカの粒径によつて若干異なるけれども通常は室温で3日間～1週間、40～60℃で10～15時間とすればよい。また、この組成物はゲル化防止および諸特性のすぐれた皮膜を得るという目的からはそのpHを3.0～8.0の範囲とすることがよく、このpH調整には一般には酢酸、ギ酸、プロピオン酸、マレイン酸などの有機酸で行うことが好ましい。また、この組成物は重合反応により副生するアルコールを含有したものとされるが、これには必要に応じて任意の有機溶剤、水あるいはこれらの混合物を溶解または分散させたものとしてもよく、この有機溶剤としてはメタノール、エタノール、ユープロパノール、イソブチルアルコールなどの低級脂肪族アルコール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどの多価アルコールまたはその

エステル、エーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの水溶性溶剤などが例示され、これらのうちでは低級脂肪族アルコール類、グリコールモノエステル類またはこれらの混合物が好ましいものとされるが、これらを2種以上組み合わせて使用する場合にはシロキサンオールを確実に溶解させるということからその20～75重量%を低級脂肪族アルコールとすることが好ましい。なお、この組成物にはこの組成物によつて基体上に形成される皮膜の半導性を向上させる目的で様々な界面活性剤、例えばポリオキシアルキレングリコール-ジメチルシロキサン共重合体・KH-341(信越化学工業社製、商品名)、フッ化アルキル系界面活性剤・フロテートDC-340(菱化化学社製、商品名)などをこの組成物に対して0.02～0.1重量%の範囲で添加してもよい。また、この組成物には紫外線吸収剤を添加してもよく、これによれ

ば例えばこの組成物をポリカーボネート表面に塗布したときにその表面の変色を防止することができ、この紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、トリアゾール系、サルチル酸系などが使用されるが、本発明の組成物との相溶性という点からこれは2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンとすることがよく、これはこの組成物に対し0.2~2.0重量%の範囲で添加すればよい。

本発明の組成物はこれを表面改質を目的とする基材面にはけ塗り、浸漬塗布、回転塗布、スプレー塗布、流し塗り、ローラー塗布などで塗布したのち、60~150℃の温度で30~120分間加熱すると、すみやかに硬化して、耐候性、耐摩耗性にすぐれた皮膜を与えるが、この塗布量は乾燥後の皮膜の厚さが1.0~10μmとなるようにすればよい。この塗膜は上記した加熱によつて硬化するが、これは脂肪酸のアルカリ金属塩、第4級アンモニウム塩、第4級アンモニウムハイドロ

オキไซด์などの公知の硬化触媒を添加してもよく、これはA)成分に対し0.05~2重量%添加すればよいが、前記したコロイダルシリカが安定剤としてNa₂Oを含有する場合にはこれがA)成分の硬化時にpH調整剤として使用される有機酸と反応して酢酸ナトリウムなどを形成し、これが硬化触媒として作用するので、この場合には特にこれを添加する必要はない。

本発明の組成物によつて基材面に形成される皮膜はA)成分がエテル基をもつものであり、とくにA)-B)成分が添加されていることから、すぐれた可撓性をもっているので折り曲げ加工することができるほか、これはまたひび割れ防止効果をもっており、これに付随して耐熱性にすぐれたものとなるので、この組成物はポリメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリステレン樹脂などからなる透明プラスチック板、プラスチックレンズあるいはプラスチック

ックフィルムなどの表面改質材として有用とされるが、この配合組成、皮膜形成条件、プライマー処理などの基材の前処理条件を適宜選択すれば、アルミニウム、鉄、銅などの金属面処理にも顕著な効果を示す。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中の部は重量部を示したものであり、例中における皮膜の特性は下記の方法による測定結果を示したものである。

1) 耐摩耗性

1) スチールワールテスト

被覆用組成物を基材面に塗布して得た皮膜の表面を#0000のスチールワールで強く擦つて、傷の発生程度をしらべた。

- a...傷がつかない
- b...若干傷がつく
- c...著しく傷がつき腐蝕する

1) テーパー摩耗テスト

テーパー摩耗試験器(東洋精機製作所製)を用い、荷重500gの摩耗輪(8-10)を100回転させたのちに、ヘイズメーター(東洋精機製作所製)で測定した。

2) 接着性(ゴバン目テスト)

被覆用組成物の塗布により形成された皮膜上に1mm間隔で縦横に11本の傷を入れて1辺が1mmの正方形を100個作り、この上に粘着テープ・セロテープ(ニチバン社製、商品名)を密着し、これを引きはがして判読しないう目の数を数えた。

3) 耐候性テスト

アトラスユフコン(東洋精機製作所製、商品名)を用いて、紫外線曝露時間10℃、8時間、湿度曝露時間10℃、4時間を1サイクルとし、このときの皮膜の劣化をゴバン目テストで行い、判読するまでの時間を測定した。

4) 曲げ加工性

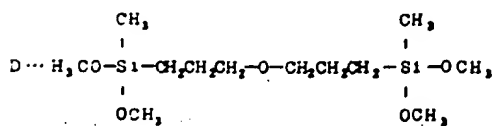
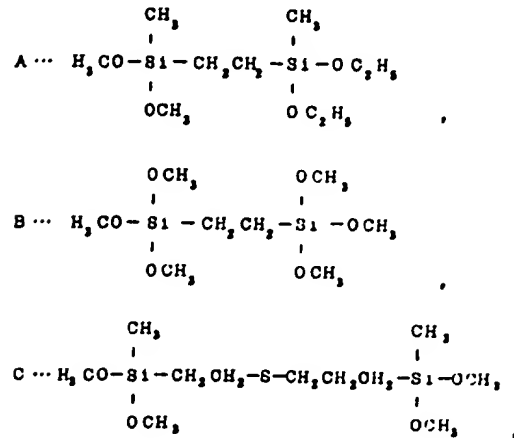
200mm×100mm×1mmのポリカーボネート板にプライマーPC-4（信越化学工業製、商品名）を塗布して10分間風乾させたのち、ここに被覆用組成物を塗布し、120℃で60分間加熱して皮膜を作り、ついでこれを170℃で120秒間加熱した後、これを直径100mmの円筒型の丸棒（木製）に沿って折り曲げてそのときのクラックの発生を観察した。

実施例

第1表に示した量のエチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、下記に示したA、B、C、D4種の有機けい素化合物および酢酸1.6部とを混合し、水浴で加熱したのち、攪拌しながら0～10℃に保持し、これにコロイダルシリカ・スノーラックス（前出、平均粒径5～10μm）を徐々に滴下し、滴下終了後温度を10℃に保持して4.5時間攪拌を行い、ついでこれにイソプロパノール100部、

酢酸2.3部およびポリオキシエチレングリコール・ジメチルシロキサン共重合体KR-341（前出）0.08部を添加してから、これを室温下に7日間放置し熟成して被覆組成物1～17を作り、さらに比較のために上記においてエチルトリメトキシシランおよび／または有機けい素化合物を添加しないで被覆組成物18～26を作った。

（有機けい素化合物）



つぎに上記で得た被覆用組成物をポリメチルメタクリレート・デラグラスA（旭化成社製、商品名）の板の表面に浸漬法により塗布したのち、80℃で120分間加熱してこれを硬化させ、この硬化皮膜の性状をしらべたところ、第2表に示したとおりの結果が得られた。

第 1 表

試 験 材 質	硬化剤組成物の組成成分 (部)									
	エチルトリ メチルシリ コン	メチルトリ メチルシリ コン	エチルトリ メチルシリ コン	有機けい素化合物	A	B	C	D	シリカ	シリカ シリカ シリカ
1	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
2	31	31	—	—	—	—	—	—	100	—
3	63	—	—	—	—	—	—	—	100	—
4	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
5	31	31	—	—	—	—	—	—	100	—
6	63	—	—	—	—	—	—	—	100	—
7	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
8	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
9	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
10	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
11	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
12	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
13	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
14	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
15	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
16	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
17	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
18	—	65	—	—	—	—	—	—	100	—
19	—	63	—	—	—	—	—	—	100	10
20	10	53	—	—	—	—	—	—	100	—
21	—	63	—	—	—	—	—	—	100	—
22	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
23	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
24	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
25	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—
26	21	42	—	—	—	—	—	—	100	—

第 2 表

項 目	耐摩耗性		接着力 (ゴバン目 テスト)	温水試験 (85℃/3時間)		熱安定性 (80℃ 200時間 後)	耐ヒート ショック性	耐候性	曲げ 加工性
	スターウォール テスト	テーパー摩耗 テスト (ヘイズ 61%)		外 観	接着性 (ゴバン目テスト)				
1	a	1.0	100/100	良好	100/100	良好	良好	1450	B
2	a	1.3	"	"	"	"	"	1500	B
3	b	3.0	"	"	"	"	"	1650	B
4	a	1.1	"	"	"	"	"	1500	B
5	a	1.5	"	"	"	"	"	1350	B
6	b	3.2	"	"	"	"	"	1600	B
7	a	1.4	"	"	"	"	"	1450	A
8	b	4.8	"	"	"	"	"	1510	A
9	a	1.2	"	"	"	"	"	1350	B
10	a	2.1	"	"	"	"	"	1410	A
11	a	3.5	"	"	"	"	"	1380	A
12	a	1.1	"	"	"	"	"	1400	B
13	a	1.6	"	"	"	"	"	1500	A
14	b	3.7	"	"	"	"	"	1550	A
15	a	0.9	"	"	"	"	"	1350	B
16	a	1.4	"	"	"	"	"	1400	A
17	b	3.8	"	"	"	"	"	1550	A

比 較 例	18	a	1.2	"	"	"	クラブ発生	クラブ発生	850	D
	19	a	0.8	"	"	"	クラブ やゝ発生	クラブ やゝ発生	900	D
	20	a	1.3	"	"	"	良 好	"	950	D
	21	a	1.0	"	"	"	やゝ クラブ発生	クラブ発生	850	C
	22	a	1.2	"	"	"	良 好	クラブ やゝ発生	950	C
	23	c	15.1	"	"	40 / 100	"	良 好	750	A
	24	c	11.7	"	"	90 / 100	"	"	700	A
	25	c	13.4	"	"	90 / 100	"	"	800	A
	26	c	13.3	40 / 100	"	0 / 100	"	"	-	A

A…全く異常なし B…小さいクラブが3個以下/個発生 C… 小さいクラブが多数発生
D…大小のクラブが多数発生

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.